

ORSAY

Série A N°

N° d'ordre:

527

- Contribution à l'étude de divers isoprénofides naturels:
l'hydroxy-7 tétrahydrogéraniol, l'hydroxy-7 dihydro-6, 7 géraniol,
les furopélargones C et D et la 11-nor-bourbonanone-1.
- Structure du kitol.
- Photochimie de l'acétate de la vitamine A.

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de Doctorat ès Sciences
enregistrée au C. N. R. S. sous le numéro AO 2833

GIANNOTTI Charles

Soutenue le

1968

à la Faculté des Sciences d'ORSAY

devant le Jury:

MM. Lederer, Président

Kagan

Jacques

de Mayo

Reprinted from

Canadian Journal of Chemistry

VOLUME 46 • OCTOBER 1, 1968 • NUMBER 19

Sur la photodimérisation de l'acétate
de la vitamine A

CHARLES GIANNOTTI

Published by The National Research Council of Canada



Sur la photodimérisation de l'acétate de la vitamine A

CHARLES GIANNOTTI¹

Centre National de la Recherche Scientifique, Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette, Essonne, France

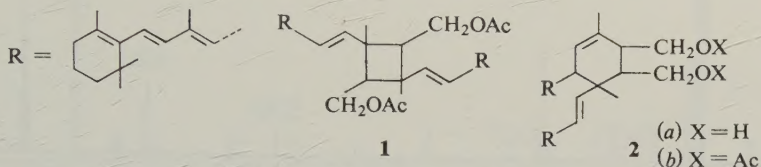
ET

Department of Chemistry, University of Western Ontario, London, Ontario

Reçu le 8 mars 1968

La photodimérisation de l'acétate de la vitamine A passe par l'état excité d'un triplet pour conduire à un mélange de dimères de structures cyclohexénique et cyclobutanique.

Canadian Journal of Chemistry, 46, 3025 (1968)



En 1962 par irradiation de la vitamine A ou de ses esters, Kaneko (1) rapporte avoir obtenu un photodimère cyclobutanique identique au kitol naturel ou aux esters correspondants. Omote (2) et Kaneko (1, 3) avaient suggéré la formule plane (1) pour le kitol. Plus récemment une nouvelle formule a été proposée pour ce dimère naturel (4, 5) (2a) isolé à partir de l'huile de foie de baleine. Dans une nouvelle étude de l'irradiation de l'acétate de la vitamine A, il est à nouveau signalé la formation d'un seul photodimère ayant le même R_f en couche mince, des spectres ultraviolets (u.v.) et de résonance magnétique nucléaire (r.m.n.) identiques à ceux du diacétate du kitol naturel (6, 7). Il paraît curieux que l'irradiation de l'acétate de la vitamine A semble former d'une manière stéréospécifique un seul photodimère alors que le butadiène et l'isoprène donnent des mélanges complexes.

R. Srinivasan (8) montre que l'irradiation en phase liquide de dérivés butadiéniques conduit à un mélange de composés cyclobutaniques, d'isomères et de polymères. En 1963, Hammond *et al.* (9-11) prouvent que l'irradiation photosensibilisée de solutions concentrées de diènes conduit à des mélanges complexes de composés cyclobutaniques et cyclohexéniques; ainsi le butadiène donne le *trans*-divinyl-1,2 cyclobutane, le *cis*-divinyl-1,2 cyclobutane et le vinyl-4

cyclohexène tandis que l'isoprène donne naissance à un mélange dont sept produits ont été identifiés: trois dérivés dialkényl-1,2 cyclobutanes deux dérivés cyclohexéniques et deux cyclooctadiéniques.

Il est plus vraisemblable que l'irradiation de l'acétate de la vitamine A ne conduit pas à un seul composé ayant une structure du type (1) ou (2b) mais à un mélange de produits analogues. Si le diacétate du kitol est formé, son rendement ne peut être que très faible.

Les irradiations ont été effectuées d'abord en solution hexanique puis benzénique car l'acétate de la vitamine A est plus soluble dans le benzène que dans l'hexane.

En solution hexanique, nous avons utilisé un filtre en Pyrex et une solution de naphthalène dans le cyclohexane pour isoler les bandes à 334.20, 365.02 et 366.29 m μ d'une lampe Hanovia de 85 W à vapeur de mercure. Les dimères obtenus sont d'abord séparés par une chromatographie sur colonne puis sur des couches minces commerciales, en employant la technique des passages multiples. On note que le mélange de ces dimères donne sur des couches minces une tache ayant le même R_f que le diacétate du kitol naturel (solvant hexane - acétate d'éthyle 17:3), mais en utilisant le système éther isopropylique-cyclohexane 1:1, il donne une dizaine de composés. On a isolé quatre de ces produits (A, B, C et D). Les R_f sur couche mince des composés A, B et D sont très voisins de celui du diacétate du kitol

¹Présente adresse: Department of Chemistry, University of Western Ontario, London, Ontario.

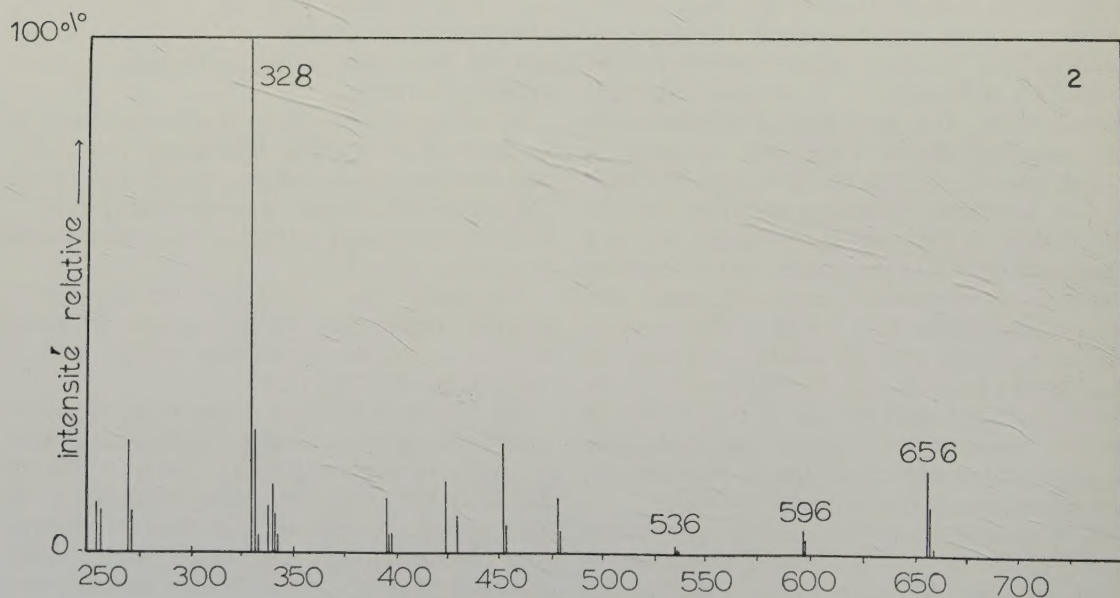
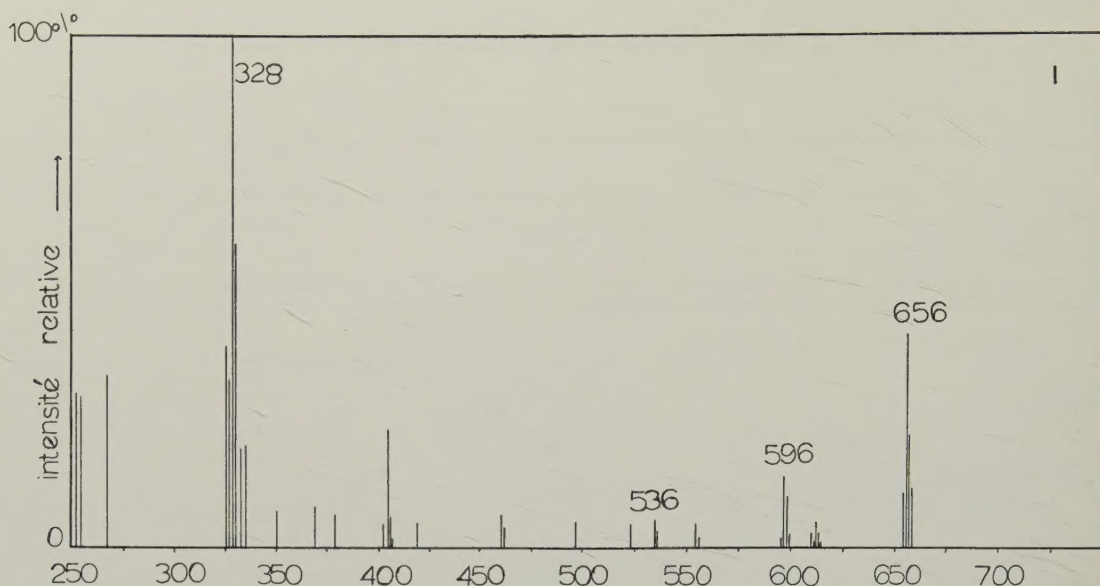


FIG. 1. Spectre de masse du diacétate de kitol.

FIG. 2. Spectre de masse du composé A.

naturel tandis que celui du produit C lui est exactement identique (dans deux systèmes de solvants différents).

Les produits A,B,C et D ont tous un poids moléculaire identique (m/e 656) correspondant à celui d'un dimère et des fragmentations à m/e 596 et 536, dues respectivement à la perte d'une ou de deux molécules d'acide acétique. Le pic

de base est celui de l'ion monomère à m/e 328, il perd à son tour une molécule d'acide acétique pour donner un pic à m/e 268. Mais les spectres de masse diffèrent les uns des autres et en particulier de celui du diacétate du kitol naturel (Fig. 1) par l'intensité des pics et la présence d'autres fragmentations (Figs. 2-5).

Les spectres u.v. de ces composés dans l'alcool

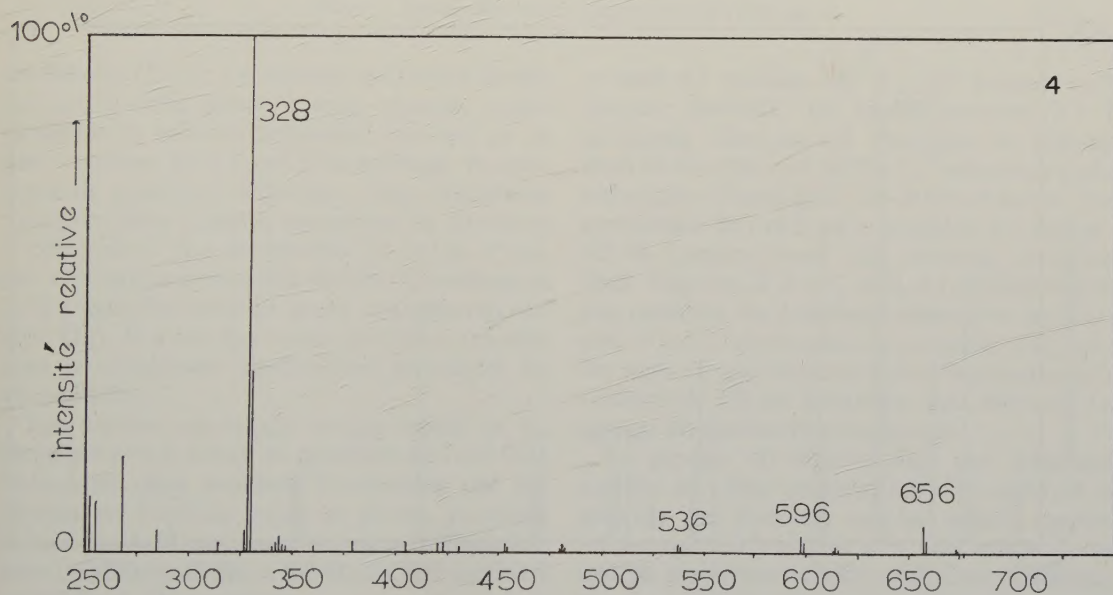
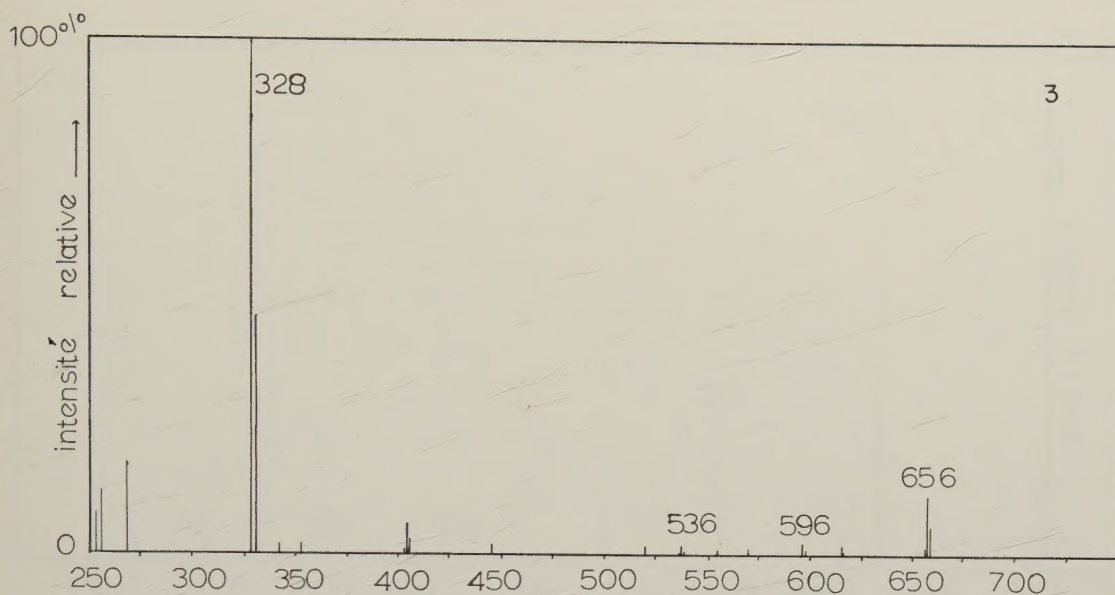


FIG. 3. Spectre de masse du composé B.

FIG. 4. Spectre de masse du composé C.

éthylque ont des maxima voisins de ceux du diacétate du kitol naturel mais non identiques.

L'hydrogénation de C et de D dans l'acide acétique, en présence d'oxyde de platine préalablement réduit donne une substance dont le spectre de masse montre en plus de l'ion moléculaire à 672 et d'autres pics à m/e 612 et 552, une autre fragmentation à m/e 458. Ce pic est en faveur

d'une structure cyclohexénique du type (2b) car on le retrouve dans les spectres de masse du perhydrodiacétate du kitol et de ses dérivés (5). Le reste du spectre de masse diffère de celui du perhydrodiacétate du kitol (5) par l'intensité relative des pics et par la position du pic de base à m/e 330 au lieu de m/e 329 (Figs. 6 et 7). D'autre part le photodimère C ne présente pas la même

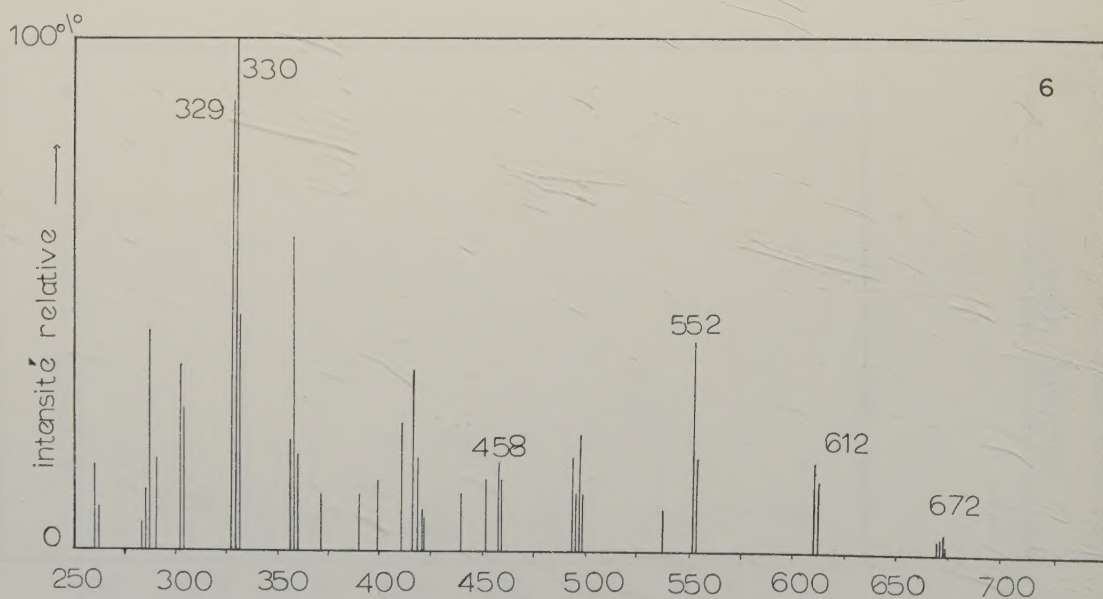
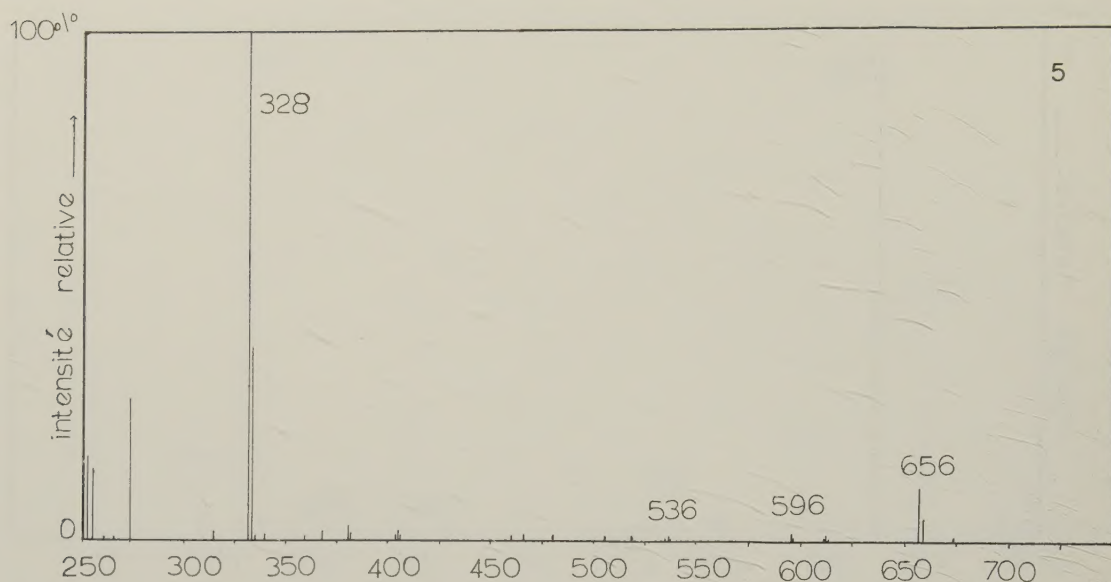


FIG. 5. Spectre de masse du composé D.

FIG. 6. Spectre de masse du composé C perhydrogéné.

coloration (bleue puis grenat après plusieurs heures lorsqu'il est révélé par une solution de trichlorure d'antimoine dans le CHCl_3) que le diacétate du kitol naturel, rouge brique. Il est vraisemblable que les deux systèmes de chromophores conjugués de trois et de quatre doubles liaisons *trans*, ont subi des transformations et que la stéréochimie du photodimère est différente de celle du produit naturel.

La formation des dimères en solution hexanique se fait avec un rendement faible. Pour poursuivre l'étude et rechercher la présence possible de composés à structure cyclobutanique, on a essayé des conditions donnant des dimères du même type avec un bon rendement. L'irradiation de l'acétate de la vitamine A en solution benzénique (*c* 0.1 à 0.01g/ml) en utilisant les mêmes filtres que précédemment a conduit à un mélange

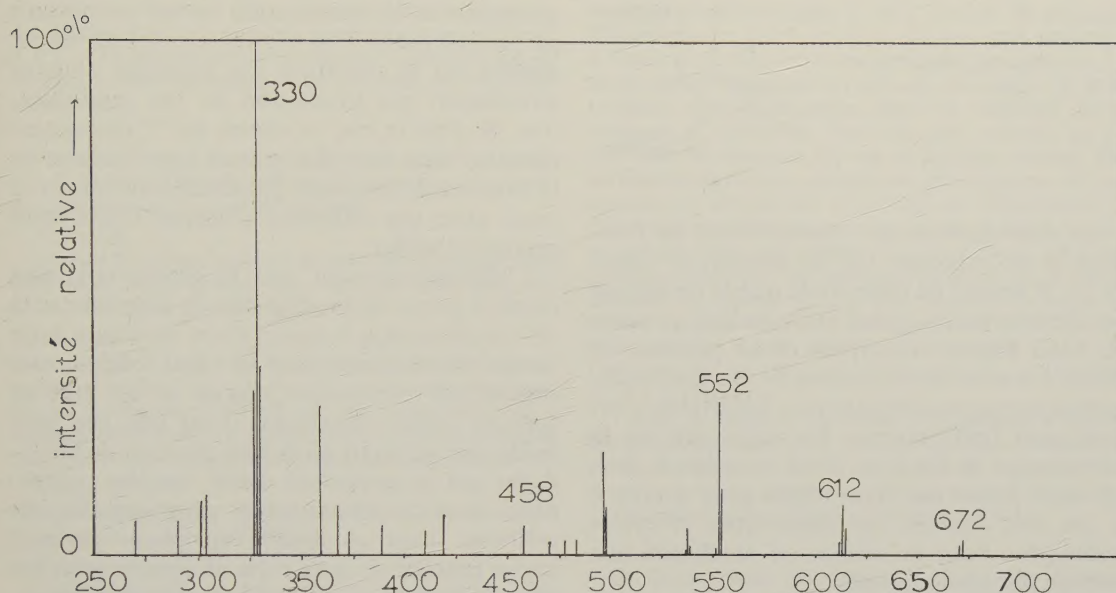


FIG. 7. Spectre de masse du composé D perhydrogéné.

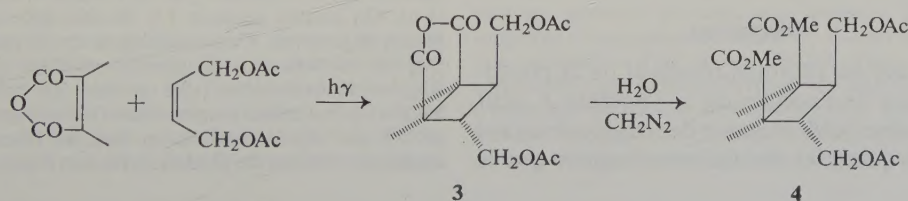
de dimères (70%). Ce mélange est trouvé identique sur couche mince à celui obtenue précédemment en solution hexanique, son spectre de r.m.n. montre qu'il s'agit d'un mélange de composés de structures différentes. Des séparations multiples de ce mélange permettent de retrouver le composé C; il a des spectres de r.m.n. et u.v. très semblables à ceux déjà décrits (7) confirmant qu'il s'agit d'un produit ayant une structure du type (2b). Il a un R_f et une coloration (révélée avec le trichlorure d'antimoine) identiques au photodimère C.

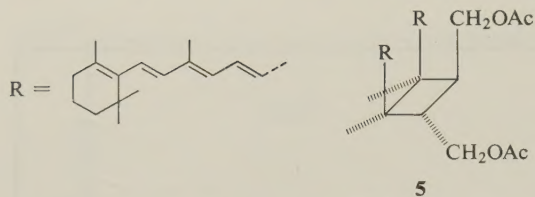
Les dimères ayant sur couche mince un R_f identique et très voisin au diacétate du kitol sont ozonolysés. Les produits d'ozonolyse ont été séparés en fractions acide et neutre. L'extrait acétonique de la fraction acide, après méthylation avec du diazométhane a été étudié par chromatographie en phase gazeuse.

Parmi les produits isolés, on a pu identifier un des composés cyclobutaniques; sa structure a été définitivement établie par comparaison avec le

produit de synthèse (4). Il a été préparé de la manière suivante: on irradie pendant 2 h 1' anhydride diméthyl-2,3 maléïque en solution dans le diacétate-1,4 butène 2; l'anhydride cyclobutanique obtenu (p.f. 108–109°) présente dans son spectre de r.m.n. deux singulets à δ 2.03 et à δ 2.08 correspondant aux méthyles tertiaires, deux singulets à δ 1.37 et à δ 1.33 attribuables aux méthyles des fonctions acétates et un multiplet à δ 4.17 provenant des protons CH_2OAc , ces signaux sont en accord avec la structure (3); l'anhydride (3) est hydrolysé puis méthylé. On obtient (4) avec un bon rendement.

Le produit (4) et celui isolé par chromatographie en phase gazeuse, après l'ozonolyse du mélange des dimères, ont les mêmes spectres infrarouges (i.r.) et de r.m.n., des temps de rétention identiques sur deux colonnes différentes. Il en résulte qu'au cours de l'irradiation de l'acétate de la vitamine A, en plus des dimères à structure cyclohexénique il se forme au moins un dimère cyclobutanique ayant la structure (5).





Les dimérisations photosensibilisées de l'isoprène et du butadiène ont été étudiées en détail (9-11). Il ressort de cette étude que la formation des dimères de l'isoprène et du butadiène passe par l'état triplet. Les triplets *cis* en présence de diènes donnent beaucoup plus de dimères cyclohexéniques que cyclobutaniques. Les triplets *trans* produisent l'effet inverse. Le mécanisme de la dimérisation de l'acétate de la vitamine A devrait aussi passer par l'état triplet pour donner à la fois des dimères cyclobutaniques et cyclohexéniques. Pour le vérifier on a effectué une réaction photosensibilisée.

On irradie une solution benzénique d'acétate de la vitamine A et de biacétyle à une longueur d'onde au-dessus de 400 mμ. On choisit une concentration de biacétyle de telle sorte qu'il absorbe toute la lumière. On filtre la lumière d'une lampe de 500 W à filament de tungstène par une solution d'acridine dans l'éthanol; cette solution présente une "fenêtre" de 275 à 305 mμ; elle est compensée par l'addition d'une gaine en Pyrex. Les dimères obtenus dans cette irradiation sont isolés comme précédemment (ils sont très semblables sur couche mince, à ceux obtenus dans les réactions non sensibilisées effectuées dans le benzène ou l'hexane) puis ozonolysés. Le mélange des produits provenant de l'ozonolyse, après séparation et méthylation présente le même diagramme en chromatographie en phase gazeuse que celui obtenu de la même manière dans la réaction non sensibilisée. Deux séparations successives sur la même colonne de silicone ont permis d'isoler un composé en tous points identique au produit de synthèse (4). La dimérisation de l'acétate de la vitamine A comme celle du butadiène et de l'isoprène se fait donc en passant par l'état excité d'un triplet.

Discussion

Le fait que les produits résultant de la photodimérisation de l'acétate de la vitamine A sont d'une manière prédominante des composés ayant un cycle à quatre et six chaînons suggère que le

processus de la dimérisation se fait en passant par un état excité d'un triplet; ce point de vue est appuyé par la similitude des mélanges obtenus directement par irradiation ou par sensibilisation. Si c'est le cas, la vitesse de "l'intersystem crossing" doit être plus grande avec l'acétate de la vitamine A qu'avec le butadiène, une raison en serait alors une différence d'énergie faible entre singulet et triplet.

L'alternative serait que le cyclobutane soit formé à partir du premier état de singulet excité et le cyclohexène à partir d'une molécule à un niveau vibrationnel excité de l'état fondamental obtenu par conversion interne de cet état de singulet excité. Cependant il est très peu probable que ce serait alors une réaction de Diels-Alder qui se produirait d'une manière compétitive avec la désactivation vibrationnelle par collision. Bien qu'observé en phase gazeuse, aucun procédé de cette sorte ne semble avoir été obtenu en phase liquide. Par conséquent la conclusion que la dimérisation de la vitamine A acétate se fait par un processus d'un triplet non spécifique semble inévitable.

Partie expérimentale

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (r.m.n.) ont été exécutés sur un appareil Varian A-60 en prenant la raie du tétraméthylsilane comme étalon interne, les spectres de masse sur un appareil MS9 de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles à Gif-sur-Yvette, (France), les spectres infrarouges (i.r.) sur un appareil Beckman (IR 10), les spectres ultraviolets (u.v.), dans l'alcool éthylique, sur un appareil Cary 14 et les chromatographies en phase gazeuse sur un Aerograph A 350 B. Toutes les manipulations sur les dimères sont effectuées sous atmosphère d'azote. On a utilisé le silica gel G (Merck) pour les chromatographies sur colonne de même que pour les chromatoplaques ordinaires. On a employé les couches minces F254 commerciales (Merck) pour les séparations délicates. On révèle les produits par aspersion d'une solution saturée de trichlorure d'antimoine dans le CHCl_3 (R). Le solvant type utilisé pour les couches minces est le système; cyclohexane - éther isopropylique 1:1 (S).

Irradiation de l'acétate de la vitamine A dans l'hexane

Dans un réacteur de 5l on ajoute 4l d'une solution d'hexane saturée d'acétate de vitamine A (636 mg). Cette solution est désoxygénée par un courant d'azote purifié (1 h). On irradie pendant 1 h 30 min avec une lampe Hanovia pourvue d'une enveloppe de Pyrex (H8FG). Elle est refroidie par une circulation d'une solution réfrigérée de naphthalène (12.8 g dans 500 ml de cyclohexane) qu'on utilise comme filtre (12) sur une épaisseur de 0.5 cm. Après réaction on évapore l'hexane et récupère les 636 mg de produit. L'élution d'une chromato-

graphie sur colonne à l'éther isopropylique donne 57 mg de dimères. On isole en petite quantité quatre composés A, B, C et D après plusieurs séparations successives sur les couches minces commerciales en effectuant des passages multiples (S).

Produit A

Produit A, 1 mg, a un R_f de 0.35 (S); $\lambda_{\max}$: 237 (ϵ 16 400), 273 (ϵ 28 200), 283 (ϵ 27 550) m μ . Il présente une coloration bleue lorsqu'il est révélé avec (R).

Produit B

Produit B, 1.2 mg, a un R_f de 0.34 (S). Il présente une coloration rouge grenat (R); $\lambda_{\max}$: 267 (ϵ 16 400), 275 (ϵ 18 200), 285 (ϵ 16 300) m μ .

Produit C

Produit C, 1.5 mg, a un R_f de 0.33 (S) et 0.32 (hexane-acétate d'éthyle 17:3). Ces R_f sont exactement identiques à celui du diacétate du kitol naturel. La coloration de C est bleue (R) et vire au rouge grenat après plusieurs heures tandis que celle du diacétate de kitol est rouge brique (R).

Produit D

Produit D, 1.5 mg, R_f 0.31 (S) donne une coloration bleue (R); $\lambda_{\max}$: 262 (ϵ 20 000) m μ .

Hydrogénation de C

L'hydrogénation de 1.2 mg de C s'effectue en 12 h dans l'acide acétique, en présence de 1 mg d'oxyde de platine préalablement réduit. Le produit de la réaction est séparé sur une plaque analytique. On obtient 0.5 mg d'un composé homogène sur couche mince.

Hydrogénation de D

L'hydrogénation est conduite comme précédemment, on obtient 0.5 mg d'un composé homogène sur couche mince.

Irradiation de l'acétate de la vitamine A dans le benzène

On dissout 10.5 g d'acétate de la vitamine A dans 250 ml de benzène déthiophéné et préalablement irradié. Cette solution est traitée dans les mêmes conditions que précédemment. Après réaction on chasse le benzène sous vide. Le résidu est chromatographié, l'élution à l'éther isopropylique donne 7.32 g de dimères. La séparation de 207 mg de ceux-ci sur des couches minces préparatives conduit à 106 mg d'un produit principal se révélant en bleu sombre (R) et ayant un $\lambda_{\max}$ à 285 m μ symétrique (ϵ 15 350). Il est à nouveau séparé sur des plaques commerciales, on obtient un composé (39 mg) ayant un $\lambda_{\max}$ à 287 m μ (ϵ 37 500) symétrique, mais son spectre de r.m.n. montre qu'il s'agit encore d'un mélange de composés à structures différentes. Une nouvelle séparation donne un produit se révélant toujours en bleu sombre (R) et ayant une bande large centrée à $\lambda_{\max}$ 285 m μ (ϵ 34 000) dans son spectre u.v.; son spectre de r.m.n. est semblable à celui obtenu pour le diacétate du kitol (4, 5) et du photodimère (7). Ce composé possède exactement le même R_f et la même coloration (R) que le composé C obtenu dans l'irradiation effectuée dans l'hexane.

Ozonolyse des dimères

A 5 g des dimères précédents on ajoute 130 ml de chlorure de méthylène (13) et 1.2 ml de pyridine distillée sur potasse. Cette solution est ozonolysée 6 h à -70° . On laisse revenir à la température ambiante et on ajoute 20 ml d'eau distillée après avoir chassé le chlorure de méthylène, on oxyde 1 h à froid et 1/2 h au reflux avec 30 ml

de peroxyde d'hydrogène à 30%. L'excès de peroxyde d'hydrogène est réduit, la phase aqueuse après extraction à l'éther et au chlorure de méthylène est portée à sec. Le solide obtenu est épuisé à l'acétone. On obtient 1.5 g de produit; après méthylation avec un excès de diazométhane et distillation dans un tube à boule p.e.o., 100–200° on récupère 353 mg de fraction volatile. Elle est étudiée en chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de silicone SE 30 à 10% sur Chromosorb P. On sépare plusieurs composés ayant une bande carbonyl et acétate dans leur spectre i.r. L'un d'eux: 10.9 mg insuffisamment pur est rechromatographié sur la même colonne, on obtient 4.6 mg d'un produit (a) ayant les caractéristiques suivantes: i.r.: $\nu_{\max}$ (CHCl₃) 1735, 1230 cm⁻¹; r.m.n.: δ 4.15 (4H) (m), δ 3.67 (3H) (s), δ 3.65 (3H) (m), δ 2.05 (3H) (s), δ 2.00 (3H) (s), δ 1.35 (3H) (s), δ 1.25 (3H) (d).

Temps de rétention: (i) 7 min 45 s (colonne de silicone SE 30 sur Chromosorb P, longueur 1 m débit d'hélium 2.5 cm³/s, température 200°); (ii) 22 min 15 s (sur une colonne à 1.5% de Carbowax sur Chromosorb P, longueur 1.5 m débit d'hélium 2 cm³/s, température 200°).

Synthèse de (3)

On laisse réagir pendant 12 h, 100 g de butène-2 diol-1,4 en présence de 300 g d'anhydride acétique et 400 g de pyridine; après traitement habituel on obtient 107 g de diacétate-1,4 butène-2. On dissout 2 g d'anhydride diméthyl-2,3 maléique dans 53.5 g de diacétate butène-2. On verse le mélange dans 100 ml de cyclohexane. Cette solution est irradiée pendant 2 h avec une lampe à vapeur de mercure d'une puissance de 450 W. Après réaction on distille le cyclohexane et le diacétate-1,4 butène-2 en excès. Le résidu donne 1.5 g de cristaux brut, après plusieurs cristallisations dans le mélange chloroforme-cyclohexane on obtient 700 mg de cristaux blancs p.f. 108–109°. Le spectre i.r. montre les bandes à $\nu_{\max}$ (CHCl₃) 1840, 1775, 1730 et 1240 cm⁻¹; r.m.n.: δ 2.03 (3H) (s), δ 2.08 (3H) (s), δ 1.37 (3H) (s) et δ 1.33 (3H) (s).

Anal. calc. pour C₁₄H₁₈O₇: C, 56.37; H, 6.08. Trouvé: C, 55.99; H, 6.08.

Méthyl ester (4)

On porte au reflux 157 mg d'anhydride précédent dans 5 ml d'eau distillée jusqu'à ce que la solution devienne limpide, on évapore l'eau et on méthyle avec un excès de diazométhane, après distillation au tube à boule p.e.o., 80–120° on obtient 150 mg d'une huile dont les spectres i.r., de r.m.n. et les temps de rétention sont absolument identiques au composé (a) obtenu précédemment.

Anal. calc. pour C₁₆H₂₄O₈: C, 55.80; H, 7.03. Trouvé: C, 55.52; H, 6.80.

Irradiation photosensibilisée de l'acétate de la vitamine A

On dissout dans 200 ml de benzène 400 mg d'acétate de vitamine A et 18.5 g de biacétyle. On irradie cette solution pendant 6 h avec une lampe à filament de tungstène d'une puissance de 500 W. Elle est refroidie par une circulation d'air et un courant d'eau. On utilise comme filtre une gaine de Pyrex et une solution de 0.5 cm d'épaisseur contenant 60 mg d'acridine pour 100 ml d'alcool éthylique à 95%. Après réaction, on chasse le solvant et on récupère le résidu. On effectue plusieurs

irradiations du même type sur 1.74 g d'acétate de vitamine A. Les produits des réactions sont rassemblés, on obtient 4.6 g de mélange. Il est chromatographié comme d'habitude, on obtient 1.2 g de dimères. Ils sont ozonolysés comme précédemment, on sépare les produits volatils, on en trouve 108 mg. Ils sont étudiés comme ci-dessus par chromatographie en phase gazeuse. On sépare 18.3 mg d'un composé qui après une deuxième purification donne 5.6 mg d'un produit ayant mêmes spectres i.r. et de r.m.n., les mêmes temps de rétention sur les deux colonnes précédentes que le produit isolé dans la réaction non sensibilisée (a) et celui de synthèse (4).

Remerciements

Je remercie M^r. le Professeur E. Lederer pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, M^r. le Professeur P. de Mayo pour avoir eu l'amabilité de m'avoir accueilli dans son laboratoire, M^r. le D^r. B. C. Das pour l'exécution des spectres de masse, l'OTAN et le CNRS pour des subventions ayant facilité ce travail, le D^r. O. Isler (Hoffmann-Laroche, Bâle) et les D^r. A. Brossi et L. M. Jampolsky (Hoffmann-Laroche Inc. New Jersey) pour des dons respectivement d'acétate de vitamine A et de vitamine A alcool.

1. R. KANEKO. *Nippon Kagaku Zasshi*, **81**, 1876 (1960).
2. Y. OMOTE. *J. Chem. Soc. Japan*, **80**, 191 (1959); *Chem. Abstr.* **55**, 3093 (1961); *Bitamin*, **28** 4, 267 (1963); *Chem. Abstr.* **60**, 5803 (1964).
3. R. KANEKO. *Rept. Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo*, **57**, 194 (1962), (résumé en anglais p.22); *J. Chem. Soc. Japan*, **79**, 1459 (1958).
4. B. V. BURGER, C. F. GARBERS, K. PACHLER, R. BONNETT et B. C. L. WEEDON. *Chem. Commun.* 588 (1965).
5. C. GIANNOTTI, B. C. DAS et E. LEDERER. *Chem. Commun.* 28 (1966); *Bull. Soc. Chim. France*, 3299 (1966).
6. M. MOUSSERON-CANET, J. C. MANI, C. FAVIE et D. LERNER. *Compt. rend.* **262C**, 153 (1966); M. MOUSSERON-CANET. *Advan. Photochem.* **4**, 217 (1966).
7. M. MOUSSERON-CANET, J. C. MANI et D. LERNER. *Bull. Soc. Chim. France*, 3043 (1966).
8. R. SRINIVASAN. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4141 (1962); **85**, 3048 (1963); **85**, 4045 (1963).
9. G. S. HAMMOND, N. J. TURRO, Jr. et A. FISHER. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4674 (1961).
10. G. S. HAMMOND, N. J. TURRO et R. S. LIU. *J. Org. Chem.* **28**, 3297 (1963).
11. R. S. LIU, N. J. TURRO et G. S. HAMMOND. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3406 (1965).
12. M. KASHA. *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 11, 929 (1949).
13. J. KŘEPINSKY, Z. ŠAMEK, F. ŠORM, D. LAMPARSKY, P. OCHSNER et Y. R. NAVES. *Tetrahedron Suppl.* **8**, 1, 53 (1966).

